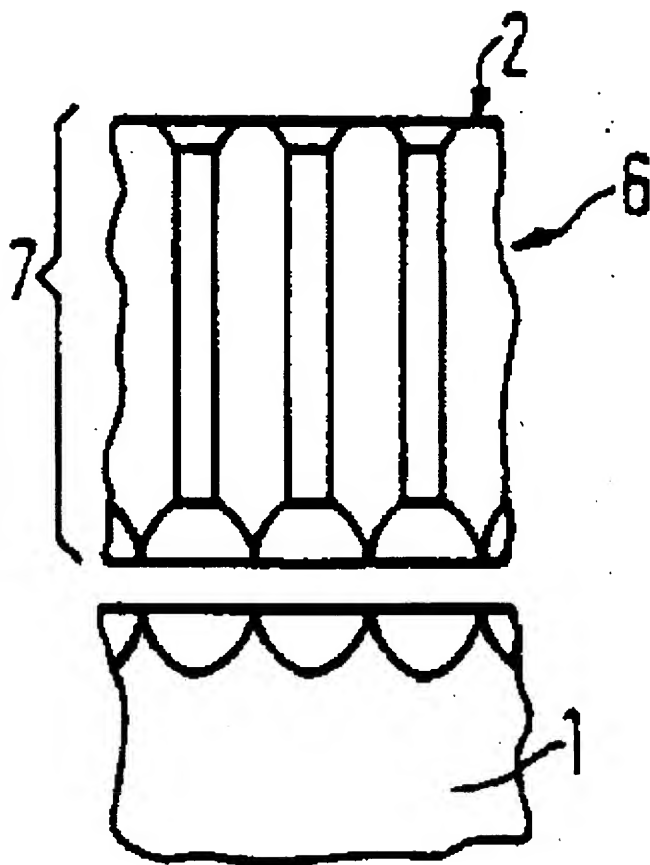


AN: PAT 1993-236045
TI: Perforated workpiece esp. filter prodn. by parameter variation during electrochemical etching of silicon wafer
PN: **DE4202454**-C1
PD: 29.07.1993
AB: A perforated workpiece is produced by (a) electrochemically etching perpendicular holes in a first surface (2) of an n-doped single crystal silicon substrate wafer (1) to obtain a structured layer (7); and (b) changing the etching process parameters when the hole depth corresponds to the workpiece thickness, so that the holes widen and merge and the structured layer (7) is detached as a wafer (6) which forms the workpiece. Also claimed is prodn. of a mechanical or optical filter using the above process.; The process is used to mfr. optical or mechanical filters with pore diameters in the micron and sub-micron range, e.g. for isoporous membranes, back-flushable filters, catalyst supports, battery and fuel cell electrodes, nozzle plates, tube grids or filters for e.g. light or microwaves. Hole diameters of 20 microns to 50nm. can be produced inexpensively by a simple process.
PA: (SIEI) SIEMENS AG;
IN: LEHMANN V; REISINGER H;
FA: **DE4202454**-C1 29.07.1993; JP3190759-B2 23.07.2001; EP553465-A1 04.08.1993; US5262021-A 16.11.1993; JP05315316-A 26.11.1993; EP553465-B1 28.06.1995; DE59202728-G 03.08.1995;
CO: DE; EP; FR; GB; IT; JP; US;
DR: DE; FR; GB; IT;
IC: C23F-001/24; C25F-003/12; C25F-003/14; C30B-029/06; C30B-033/00; C30B-033/10; G02B-005/20; H01L-021/306; H01L-021/3063; H01P-001/20;
MC: J01-H; J04-E03; L03-E01B; L03-E04B; L03-G02; L04-C07; U11-C07B; U11-C07D; U11-C18C; U11-C18D; U12-B03F; X16-C; X16-E;
DC: J01; L03; P81; U11; U12; X16;
FN: 1993236045.gif
PR: **DE4202454** 29.01.1992;
FP: 29.07.1993
UP: 03.08.2001

BEST AVAILABLE COPY

This Page Blank (uspto)



BEST AVAILABLE COPY

This Page Blank (uspto)



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 42 02 454 C 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 02 454.4-43
㉔ Anmeldetag: 29. 1. 92
㉕ Offenlegungstag: —
㉖ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 29. 7. 93

㉑ Int. Cl.⁵:
C 30 B 33/10
G 02 B 5/20
C 23 F 1/24
H 01 P 1/20
// C30B 29/06, H01L
31/18, 21/306, 27/108,
21/72, B01D 67/00,
B01J 32/00, 35/10

DE 42 02 454 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

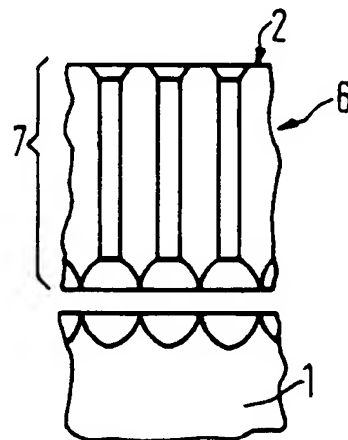
㉗ Patentinhaber:
Siemens AG, 8000 München, DE

㉘ Erfinder:
Lehmann, Volker, Dr., 8000 München, DE; Reisinger,
Hans, Dr., 8022 Grünwald, DE

㉙ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
EP 2 96 348 A1
Microelectronic Engineering, Vol. 4, (1986), S. 35ff;

㉚ Verfahren zur Herstellung eines perforierten Werkstückes

㉛ In einer ersten Oberfläche (2) einer Substratscheibe (1) aus n-dotiertem, einkristallinem Silizium werden durch elektrochemisches Ätzen Löcher (4) senkrecht zur ersten Oberfläche gebildet, so daß eine strukturierte Schicht (7) entsteht. Das elektrochemische Ätzen erfolgt insbesondere in einem fluoridhaltigen Elektrolyten, in dem die Substratscheibe (1) als Anode verschaltet ist. Bei Erreichen einer Tiefe der Löcher (4) die im wesentlichen der Dicke des fertigen Werkstücks entspricht, werden die Prozeßparameter so geändert, daß der Querschnitt der Löcher wächst und daß die strukturierte Schicht (7) als Plättchen, aus dem das Werkstück gebildet wird, abgelöst wird. Das Werkstück ist insbesondere ein optisches oder mechanisches Filter mit Porendurchmesser im μm - und Sub- μm -Bereich.



DE 42 02 454 C 1

BEST AVAILABLE COPY

Für viele technische Anwendungen werden perforierte Werkstücke, insbesondere als preiswerte optische oder mechanische Filter mit Porendurchmessern im μm und Sub- μm -Bereich benötigt. Solche Anwendungen sind z. B. isoporöse Membranen, rückspülbare Filter, Laminisatoren, Katalysatorträger, Elektroden für Batterien und Brennstoffzellen, Düsenplatten, Röhrengitter oder Filter für elektromagnetische Wellen wie z. B. Licht oder Mikrowellen.

Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung solcher Filter ist die sogenannte LIGA-Technik (LIGA: Lithographie, Galvanik, Abformung). In der LIGA-Technik, die z. B. aus E.W. Becker et al, Microelectronic Engineering, Bd. 4 (1986) S. 35 ff. bekannt ist, wird eine dicke Fotolackschicht mit Hilfe von Synchrotronstrahlung strukturiert. Anschließend werden die Strukturen durch Galvanoformung und Abformtechnik mit Kunststoffen in das Filter übertragen. Mit der LIGA-Technik sind minimale Strukturbreiten von $2\text{ }\mu\text{m}$ erzielbar. In der Dimension parallel zur Durchgangsrichtung durch das Filter ist keinerlei Strukturierung möglich. Die erforderliche Anwendung von Synchrotronstrahlung macht dieses Verfahren sehr teuer.

Der Erfindung liegt daher das Problem zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines perforierten Werkstückes anzugeben, mit dem Porendurchmesser in μm und Sub- μm -Bereich erzielt werden und das einfach durchführbar ist.

Dieses Problem wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren nach Anspruch 1. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung gehen aus den übrigen Ansprüchen hervor.

Da die Substratscheibe bei der elektrochemischen Ätzung als Anode geschaltet ist, bewegen sich Minoritätsladungsträger in dem n-dotierten Silizium zu der mit dem Elektrolyten in Kontakt stehenden ersten Oberfläche. An dieser Oberfläche bildet sich eine Raumladungszone aus. Da die Feldstärke im Bereich von Vertiefungen in der Oberfläche größer ist als außerhalb davon, bewegen sich die Minoritätsladungsträger bevorzugt zu diesen Punkten. Dadurch kommt es zu einer Strukturierung der Oberfläche. Je tiefer eine anfänglich kleine Unebenheit durch die Ätzung wird, desto mehr Minoritätsladungsträger bewegen sich wegen der vergrößerten Feldstärke dorthin und desto stärker ist der Ätzangriff an dieser Stelle. Die Löcher wachsen im Substrat in der kristallographischen (100)-Richtung. Es ist daher vorteilhaft, ein Substrat mit (100)-Orientierung zu verwenden.

Die elektrochemische Ätzung von n-dotiertem Silizium zur Herstellung von Löchern oder Gräben ist z. B. aus EP 02 96 348 A1 bekannt, in der Gräben insbesondere für ORAM-Zellen auf diese Weise hergestellt werden. Deren Einsatz zum Ablösen von Plättchen von einem Substrat wird dort jedoch nicht in Betracht gezogen.

Der Ätzangriff ist abhängig von der Stromdichte in der Substratscheibe und von der Fluoridkonzentration im Elektrolyten. Durch Erhöhung der Stromdichte im Elektrolyten oder durch Verminderung der Fluoridkonzentration im Elektrolyten wird der Ätzangriff vergrößert. Diese Tatsache wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgenutzt, um bei Erreichen einer Tiefe der Löcher, die im wesentlichen der Dicke des fertigen Werkstücks entspricht, den Ätzabtrag so zu vergrößern, daß der Querschnitt der Löcher wächst. Da, wie oben

ausgeführt, der Ätzangriff nur im unteren Bereich der Löcher stattfindet, bleibt der Querschnitt der Löcher im oberen Bereich, d. h. in der Nähe der ersten Oberfläche, dabei unverändert. Im unteren Bereich jedoch wachsen die Löcher. Die elektrochemische Ätzung wird solange fortgesetzt, bis benachbarte Löcher zusammenwachsen und dadurch die strukturierte Schicht als Plättchen abgelöst wird. Das Plättchen besteht aus zusammenhängendem Silizium, das die Löcher als Poren enthält. Dieses Plättchen ist als perforiertes Werkstück, z. B. als mechanischer oder optischer Filter verwendbar.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Lochdurchmesser zwischen $20\text{ }\mu\text{m}$ und 50 nm gut herstellen.

Das Plättchen kann z. B. durch Diffusion oder Implantation mit einer anderen Dotierung versehen werden, als es die Substratscheibe ist. Auf diese Weise kann die Leitfähigkeit des perforierten Werkstücks eingestellt werden.

Durch Aufbringen von einer isolierenden Schicht an den Oberflächen des Plättchens kann die Oberflächenbeschaffenheit des perforierten Werkstückes beeinflusst werden. Dadurch wird das Werkstück isolierend. Durch Erzeugung eines thermischen Siliziumoxids oder Siliziumnitrid an der Oberfläche des Plättchens, wird dessen Oberfläche passiviert, widerstandsfähig gegen äußere Einflüsse und chemisch inert.

Die Stromdichte in der Substratscheibe ist durch Beleuchtung einer der ersten Oberfläche gegenüberliegenden Oberfläche der Substratscheibe besonders einfach zu beeinflussen. In diesem Fall wird das Ablösen des Plättchens durch Vergrößerung der Beleuchtung erzielt. In diesem Fall ist es weiterhin möglich, den Querschnitt der Löcher senkrecht zur ersten Oberfläche durch eine Änderung der Beleuchtung zu ändern. Durch kontinuierliche Änderung der Beleuchtung werden z. B. konische Löcher hergestellt.

Es liegt im Rahmen der Erfindung, vor der Bildung der Löcher, die erste Oberfläche der Substratscheibe mit einer Oberflächentopologie zu versehen. Auf diese Weise wird die erste Oberfläche gezielt mit Vertiefungen versehen, an denen der Ätzangriff beim elektrochemischen Ätzen beginnt. Dadurch wird die Anordnung der Löcher bestimmt.

Wird die erste Oberfläche mit einer Oberflächentopologie aus regelmäßig angeordneten Vertiefungen versehen, zeigt das Plättchen eine im wesentlichen konstante Dicke. In diesem Fall ist nämlich der Abstand der Löcher im wesentlichen gleich, so daß die Materialmenge zwischen benachbarten Löchern, die durch Vergrößerung des Ätzangriffs zum Ablösen des Plättchens abgeätzt werden muß, im wesentlichen gleich ist. Dann wachsen im wesentlichen alle Löcher gleichzeitig zusammen.

Darüber hinaus zeigt das fertige Plättchen in diesem Fall Strukturbreiten, d. h. Breiten der Löcher bzw. der dazwischen verbleibenden Stege, die innerhalb enger Grenzen konstant sind. Es wird eine Konstanthaltung der Strukturbreiten innerhalb von 10% beobachtet.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden, wenn die erste Oberfläche des Substrats vor der Bildung der Löcher mit einer Oberflächentopologie aus regelmäßig angeordneten Vertiefungen versehen wird, minimale Strukturbreiten bis $0,1\text{ }\mu\text{m}$ erzielt. Die Oberflächentopologie wird dabei z. B. nach Herstellung einer Fotolackmaske auf der ersten Oberfläche und anschließender alkalischer Ätzung der ersten Oberfläche erzeugt. Zur Herstellung der Fotolackmaske wird dabei konventionelle optische Fotolithographie verwendet.

Es liegt im Rahmen der Erfindung, die Oberflächentopologie durch lichtinduzierte elektrochemische Ätzung in demselben Elektrolyten, in dem anschließend die Löcher geätzt werden, herzustellen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Figuren und eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Fig. 1 zeigt einen Ausschnitt aus einer Siliziumscheibe, die mit einer Oberflächentopologie versehen ist.

Fig. 2 zeigt einen Ausschnitt aus der Siliziumscheibe, in die durch elektrochemische Ätzung Löcher konstanten Querschnitts geätzt wurden.

Fig. 3 zeigt einen Ausschnitt aus der Siliziumscheibe, in die durch elektrochemische Ätzung Löcher geätzt worden sind, deren Querschnitt durch Veränderung der Ätzparameter vergrößert wurde.

Fig. 4 zeigt eine Substratscheibe, von der ein perforiertes Plättchen abgelöst wurde.

Fig. 5 zeigt eine Draufsicht auf das perforierte Plättchen.

Eine Substratscheibe 1 aus n-dotiertem, einkristallinem Silizium mit einer elektrischen Leitfähigkeit von z. B. 5 Ohm cm ist an einer ersten Oberfläche 2 mit einer Oberflächentopologie versehen (s. Fig. 1). Die Oberflächentopologie umfaßt in regelmäßigen Abständen angeordnete Vertiefungen 3.

Die Vertiefungen 3 werden z. B. nach Herstellung einer Fotolackmaske mit Hilfe konventioneller Fotolithographie und anschließender alkalischer Ätzung hergestellt. Alternativ kann die Oberflächentopologie durch lichtinduzierte, elektrochemische Ätzung gebildet werden.

Die erste Oberfläche 2 der Substratscheibe 1 wird mit einem fluoridhaltigen, sauren Elektrolyten in Kontakt gebracht. Der Elektrolyt weist eine Flußsäurekonzentration von 1 bis 50%, vorzugsweise 3% auf. Dem Elektrolyten kann ein Oxidationsmittel, z. B. Wasserstoffsuperoxid, zugesetzt werden, um die Entwicklung von Wasserstoffbläschen auf der ersten Oberfläche 2 der Substratscheibe 1 zu unterdrücken.

Die Substratscheibe 1 wird als Anode verschaltet. Zwischen der Substratscheibe 1 und den Elektrolyten wird eine Spannung von 0–20 V, vorzugsweise 3 Volt angelegt. Die Substratscheibe 1 wird von der Rückseite her mit Licht beleuchtet, so daß eine Stromdichte von z. B. 10 mA/cm² eingestellt wird. Ausgehend von den Vertiefungen 3 (s. Fig. 1) werden bei der elektrochemischen Ätzung Löcher 4 erzeugt, die senkrecht zur ersten Oberfläche 2 verlaufen (s. Fig. 2). Dabei wird eine strukturierte Schicht 7 an der ersten Oberfläche 2 gebildet.

Nach etwa 60 Minuten Ätzzeit wird die anodische Stromdichte auf z. B. 30 mA/cm² erhöht. Dabei wird die Spannung zwischen Elektrolyt und Substratscheibe 1 auf 2 Volt reduziert. Die Stromdichte wird weiterhin durch Beleuchtung der Rückseite der Substratscheibe 1 eingestellt.

Durch die geänderten Parameter bei der elektrochemischen Ätzung vergrößern sich die Querschnitte der Löcher 4 im unteren Bereich bei der weiteren Ätzung. Es bilden sich am Boden jedes Loches 4 höhlenförmige Erweiterungen 5 aus. Der Querschnitt der höhlenförmigen Erweiterungen 5 wächst, bis das jeweils benachbarte höhlenförmige Erweiterungen 5 trennende Silizium weggeätzt ist (s. Fig. 4). Dieses ist mit den angegebenen Prozeßparametern nach ungefähr 10 Minuten der Fall.

Es bildet sich ein Plättchen 6, das aus freitragendem Silizium mit den Löchern 4 besteht. Mit den angegebenen Prozeßparametern wird eine Dicke des Plättchens von 30 µm erzielt. Diese Dicke liegt weit unter den

durch konventionelles Sägen erzielbaren Dicken von Siliziumscheiben.

Fig. 5 zeigt eine Aufsicht auf das Plättchen 6. Die das Plättchen bildende, freitragende strukturierte Schicht 7 zeigt eine gleichmäßige Verteilung der Löcher 4, die runden oder quadratischen Querschnitt haben. Die Löcher 4 haben einen Durchmesser von z. B. 2 µm und sind in einem Abstand von z. B. 1,5 µm angeordnet. Zur ersten Oberfläche 2 hin weiten sich die Löcher 4 auf. Das ist eine Folge der Oberflächentopologie, die an der ersten Oberfläche der Substratscheibe erzeugt wurde. Diese Aufweitungen 8 im oberen Bereich der Löcher haben den Vorteil, daß das Plättchen 6 als Filter rückspülbar ist. Durch eine kurzzeitige Umkehr der Strömungsrichtung läßt sich im Betrieb der Filter reinigen.

Zur Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit kann das Plättchen 6 anschließend in bekannter Weise mit einer Dotierung versehen werden.

Zur Verbesserung der Oberfläche kann das Plättchen mit einem thermischen Siliziumoxid oder einem thermischen Siliziumnitrid versehen werden. Dadurch wird die Oberfläche chemisch inert und das Plättchen kann in entsprechenden Umgebungen als Werkstück eingesetzt werden.

Da das Plättchen 6 aus Silizium besteht, kann es, falls es die jeweilige Anwendung erfordert, bei hohen Temperaturen ausgeglüht oder regeneriert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines perforierten Werkstückes,

— bei dem in einer ersten Oberfläche (2) einer Substratscheibe (1) aus n-dotiertem, einkristallinem Silizium durch elektrochemische Ätzung Löcher (4) senkrecht zur ersten Oberfläche gebildet werden, so daß eine strukturierte Schicht (7) entsteht, wobei die elektrochemische Ätzung in einem Elektrolyten erfolgt, in dem die Substratscheibe als Anode verschaltet ist, in dem die erste Oberfläche (2) mit dem Elektrolyt in Kontakt steht und in dem eine den Ätzabtrag beeinflussende Stromdichte eingestellt ist,

— bei dem bei Erreichen einer Tiefe der Löcher (4), die der Dicke des fertigen Werkstücks entspricht, die Prozeßparameter der Ätzung so geändert werden, daß der Querschnitt der Löcher (4) wächst und daß durch Zusammenwachsen der Löcher die strukturierte Schicht (7) als Plättchen (6), aus dem das Werkstück gebildet wird, abgelöst wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das elektrochemische Ätzen in einem fluoridhaltigen, sauren Elektrolyten erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Substratscheibe eine (100)-Scheibe ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die Stromdichte durch Beleuchtung einer der ersten Oberfläche (2) gegenüberliegenden zweiten Oberfläche der Substratscheibe (1) eingestellt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem der Elektrolyt 1 bis 50% Flußsäure (HF) enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem der Elektrolyt zusätzlich ein Oxidationsmittel enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem zum Ablösen des Plättchens (6) die Stromdichte

te erhöht wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem zum Ablösen des Plättchens (6) die Konzentration des Fluorid im Elektrolyten reduziert wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem an der ersten Oberfläche (2) der Substratscheibe (1) vor der Bildung der Löcher (4) eine Oberflächentopologie erzeugt wird, die die Anordnung der Löcher bestimmt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem die Oberflächentopologie aus regelmäßig angeordneten Vertiefungen (3) der ersten Oberfläche (2) besteht.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, bei dem die Oberflächentopologie durch Herstellung einer Fotolackmaske auf der ersten Oberfläche (2) und anschließende alkalische Ätzung der ersten Oberfläche (2) erzeugt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, bei dem die Oberflächentopologie durch elektrochemisches Ätzen mit dem Elektrolyten dadurch erzeugt wird, daß auf der ersten Oberfläche (2) unter Verwendung einer Lichtquelle mit einer Wellenlänge kleiner als 1100 nm ein Beleuchtungsmuster erzeugt wird und daß die Stromdichte im Elektrolyten so eingestellt wird, daß nur an belichteten Stellen des Beleuchtungsmusters lokal ein anodischer Minoritätsträgerstrom über die Substratscheibe fließt zur Erzeugung eines Ätzabtrags der ersten Oberfläche (2).

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei dem durch Dotierung des Plättchens (6) die Leitfähigkeit des Werkstücks eingestellt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei dem an den Oberflächen des Plättchens (6) mindestens eine isolierende Schicht erzeugt wird.

15. Verfahren zur Herstellung eines mechanischen oder optischen Filters unter Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 14.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY

FIG1

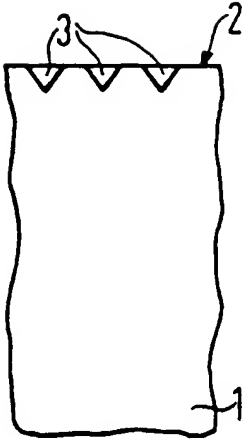


FIG3

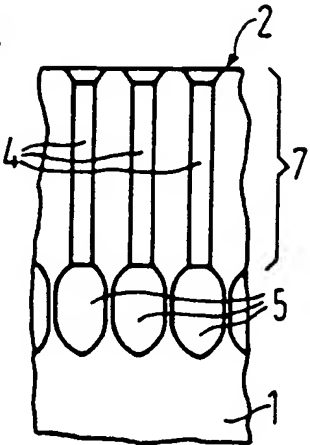


FIG2

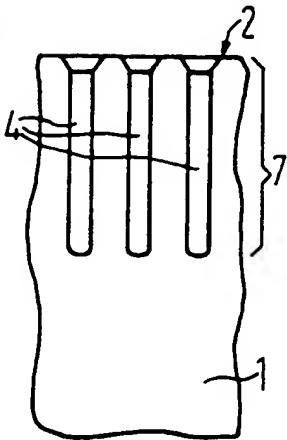


FIG4

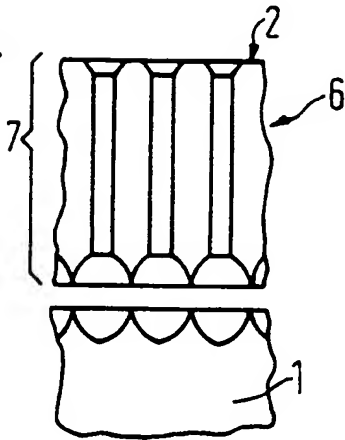


FIG5

